

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20720071150021

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

AlCrN 和 TiAlN 硬质涂层的制备与性能研究

Investigation on preparation and properties of the

AlCrN and TiAlN hard coatings

王 宣

指导教师姓名: 彭栋梁 教授

专 业 名 称: 材 料 学

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩日期: 2010 年 5 月

2010 年 6 月

AICN 和 TIAN 硬质涂层的制备与性能研究

王宣

指导教师

彭栋梁
教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

过渡族金属氮化物硬质涂层由于其高的表面硬度、优异的耐磨损性能和良好的化学稳定性，在机械加工、航空航天、汽车制造等领域，被作为刀具、核心机械部件等的防护材料而得到广泛的应用。现代工业的飞速发展对硬质防护涂层综合性能的要求日趋提高，硬质涂层开发相应地逐渐趋于多元、多层、复合方向发展。含 Al 的 AlCrN、TiAlN 等三元亚稳固溶体涂层由于其高的硬度及高温抗氧化能力等突出特点而受到广泛关注。

本文采用反应磁控溅射的方法制备 AlCrN、TiAlN 系列涂层，通过 EPMA 成分分析、XRD 物相结构分析、台阶仪膜厚测试、SEM 微观形貌观察、纳米压痕仪硬度测试、划痕仪结合力测试，系统地研究了溅射方式以及工艺参数对涂层成分、结构及性能的影响，具体研究内容如下：

(1) 采用 Al、Cr 双靶反应共溅射和 AlCr 合金靶反应溅射两种方式，分别在不同的工艺条件下制备了高硬度的 AlCrN 涂层。研究了工作气压、N₂ 流量比这两个重要工艺参数对 AlCrN 涂层化学成分、厚度、晶体结构、显微结构及力学性能的影响，对比讨论了反应共溅射和合金靶反应溅射两种方法沉积 AlCrN 涂层不同的致硬机制和优缺点。反应共溅射中，Cr 靶采用射频电源，Al 靶采用直流电源，由于 Al 靶活泼的化学性质，使得不同的工作气压和 N₂ 流量比对 AlCrN 涂层中 Al 元素相对含量影响很大，涂层的力学性能主要受 Al 元素相对含量控制。合金靶反应溅射沉积 AlCrN 涂层，涂层中 Al 相对含量与靶材成分基本一致，其力学性能主要受到不同沉积工艺条件下入射沉积粒子能量的影响。

(2) 采用合金靶反应溅射方式制备了 TiAlN 涂层，系统地研究了靶材和基片间距、工作气压、N₂ 流量比等工艺参数对 TiAlN 涂层微观结构及显微硬度的影响，优化出了沉积速率高、结构致密、表面硬度高的 TiAlN 涂层制备工艺。研究了掺杂元素 Si 对 TiAlN 表面形貌、力学性能的影响，Si 元素的掺入，使涂层晶粒得到细化，表面致密度提高，涂层硬度和膜-基结合力均有所提高。

关键词：反应磁控溅射 硬质涂层 AlCrN TiAlN

Abstract

Transition metal nitride coatings have been widely used as protective hard coatings for cutting tools and critical components in mechanical, aerospace and automotive industries due to their high microhardness, excellent wear resistance and superior chemical stability. With the rapid development of modern industry, there is an increasing demand of hard protective coating with better comprehensive mechanical properties, thus significant attention has been paid to the development of the multi-element, multi-layer and composite hard coatings. Recently, metastable ternary solid solution AlCrN and TiAlN coatings have gained great attention because of their outstanding hardness and excellent oxidation resistance.

In this work, AlCrN and TiAlN coatings have been prepared by reactive magnetron sputtering. The effects of sputtering methods and processing parameter on the composition, structure and properties of coatings have been systematically studied by the following analytical tools: EPMA, XRD, Surface Profiler, SEM, nanoindentation tester and scratch tester. The main contents of this article are summarized as follows:

(1) Two sputtering methods, reactive magnetron co-sputtering using Al, Cr targets and reactive magnetron sputtering from an AlCr alloy target, were adopted to prepare AlCrN coatings, respectively. The effects of two important processing parameters, working pressure (p_w) and N_2 flow rate ($R(N_2)$), on the chemical composition, thickness, crystal structure, microstructure and mechanical properties of AlCrN coatings were investigated. In particular, special attention was paid to the differences and relative merits between the above-mentioned two sputtering methods. During the process of reactive co-sputtering, the Al content of AlCrN coatings will be greatly affected by p_w and $R(N_2)$ when DC power source was applied to Al target, because Al target with a positive chemical activity is rather easy to react with the reactant gas N_2 . The mechanical property of AlCrN coatings is mainly controlled by the Al content of coatings. During the process of reactive sputtering from an alloy target, the Al content of AlCrN coatings is in accord with the AlCr alloy target, and the mechanical property

of the coatings is affected by the different energy of incident particles under different deposition conditions.

(2) TiAlN coatings were deposited by reactive magnetron sputtering from a TiAl alloy target. The effects of the targets to substrates distance (d_{s-t}), p_w and $R(N_2)$ on the structure and microhardness of TiAlN coatings were systematically studied, and the best processing parameter for preparing compact, high deposition speed and hardness TiAlN coatings was optimized. The effect of Si additions on the morphology and mechanical property of TiAlN coatings was investigated. The addition of Si element refining the coatings' grains, making the coatings compacter and improving the adhesion strength of the coatings was confirmed.

Keywords: magnetron sputtering; hard coatings; AlCrN; TiAlN

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 硬质涂层的研究背景及进展.....	1
1.2 硬质涂层的制备技术	2
1.2.1 物理气相沉积硬质涂层技术.....	2
1.2.2 反应磁控溅射方法及其相关工艺.....	4
1.3 金属氮化物硬质涂层	5
1.3.1 TiAlN 涂层	5
1.3.2 AlCrN 涂层	6
1.4 影响金属氮化物涂层性能的因素	6
1.4.1 涂层化学计量比.....	6
1.4.2 涂层择优取向.....	8
1.4.3 涂层显微结构.....	10
1.4.4 涂层内应力.....	12
1.5 本研究的意义及内容	12
参 考 文 献	14
第二章 实验设备及研究方法	21
2.1 实验设备及原理	21
2.2 实验材料及预处理	22
2.2.1 靶材料及其预处理.....	22
2.2.2 基片材料及其预处理.....	22
2.3 涂层样品制备	23
2.3.1 AlCrN 涂层的制备	23
2.3.2 TiAlN 系列涂层的制备	24
2.4 涂层样品分析测试方法	24
2.4.1 电子探针显微分析.....	24

2.4.2 X 射线衍射分析.....	25
2.4.3 扫描电子显微分析.....	25
2.4.4 探针法测膜厚.....	26
2.4.5 纳米压痕硬度测试.....	26
2.4.6 划痕法测涂层结合强度.....	27
参 考 文 献.....	29
第三章 AlCrN 涂层制备结果与分析.....	30
3.1 引言.....	30
3.2 反应共溅射沉积 AlCrN 涂层.....	30
3.2.1 实验工艺参数.....	30
3.2.2 工作气压的影响.....	31
3.2.3 N ₂ 流量比的影响.....	37
3.2.3.1 高压下 N ₂ 流量比的影响.....	37
3.2.3.2 低压下 N ₂ 流量比的影响.....	43
3.2.4 小结.....	49
3.3 合金靶反应溅射沉积 AlCrN 涂层.....	50
3.3.1 实验工艺参数.....	50
3.3.2 N ₂ 流量比的影响.....	51
3.3.3 基片偏压的影响.....	58
3.3.4 小结.....	60
3.4 本章小结.....	61
参 考 文 献.....	63
第四章 TiAlN 涂层制备结果与分析.....	66
4.1 引言.....	66
4.2 实验工艺参数.....	66
4.3 结果及讨论.....	67
4.3.1 靶-基间距的影响.....	67
4.3.2 工作气压的影响.....	68
4.3.3 N ₂ 流量比的影响.....	71
4.3.4 合金化的影响.....	76
4.4 本章小结.....	78

参 考 文 献.....	79
第五章 结 论	81
致 谢.....	82
攻读硕士学位期间发表的论文	83

厦门大学博士论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	II
Chapter I Introduction	1
1.1 Research background and progress of hard coatings	1
1.2 Preparation technologies of hard coatings	2
1.2.1 Physical vapor deposition technology	2
1.2.2 Reactive magnetron sputtering method and related processes	4
1.3 Transition metal nitride hard coatings	5
1.3.1 TiAlN coatings	5
1.3.2 AlCrN coatings.....	6
1.4 Effect factors on the properties of transition metal nitride coatings	6
1.4.1 Stoichiometric ratio of coatings	6
1.4.2 Preferred orientation of coatings.....	8
1.4.3 Microstructure of coatings	10
1.4.4 Internal stress of coatings.....	12
1.5 Research Significance and Major Contents	12
References	14
Chapter II Experimental equipments and Analytical methods	21
2.1 Experimental equipment and principle.....	21
2.2 Experimental materials and pretreatment.....	22
2.2.1 Targets pretreatment.....	22
2.2.2 Substrates pretreatment	22
2.3 Sample preparation	23
2.3.1 Preparation of AlCrN coatings.....	23
2.3.2 Preparation of TiAlN coatings	24
2.4 Sample test and analysis methods.....	24

2.4.1 Electron probe microanalysis.....	24
2.4.2 X-ray diffraction analysis.....	25
2.4.3 Scanning electron microscope	25
2.4.4 Surface profiler for thickness test	26
2.4.5 Nanoindentation hardness testing	26
2.4.6 Scrath tester for coating adhesion strength	27
References	29
Chapter III Results and discussion of AlCrN coatings	30
3.1 Introduction	30
3.2 AlCrN coatings deposited by reactive co-sputtering	30
3.2.1 Experimental Processing Parameter	30
3.2.2 Effects of working pressure on AlCrN coatings	31
3.2.3 Effects of N ₂ flow rate on AlCrN coatings	37
3.2.3.1 Effects of N ₂ flow rate on AlCrN coatings at high working pressure ...	37
3.2.3.2 Effects of N ₂ flow rate on AlCrN coatings at low working pressure	43
3.2.4 Summary of section 3.2	49
3.3 AlCrN coatings deposited by reactive sputtering from an alloy target	50
3.3.1 Experimental Processing Parameter	50
3.3.2 Effects of N ₂ flow rate on AlCrN coatings	51
3.3.3 Effects of bias voltages on AlCrN coatings	58
3.3.4 Summary of section 3.3	60
3.4 Summary of Chapter III	61
References	63
Chapter IV Results and discussion of TiAlN coatings.....	66
4.1 Introduction	66
4.2 Experimental Processing Parameter	66
4.3 Results and discussion	67
4.3.1 Effects of target-to-substrate distance on TiAlN coatings	67
4.3.2 Effects of working pressure on TiAlN coatings.....	68
4.3.3 Effects of N ₂ flow rate on TiAlN coatings	71
4.3.4 Effects of alloying elements on TiAlN coatings	76

4.4 Summary of Chapter IV	78
References	79
Chapter V Summary	81
Acknowledgements	82
Publications	83

第一章 绪论

1.1 硬质涂层的研究背景及进展

硬质涂层是一类为了提高材料耐磨损、耐腐蚀和耐高温性能而施加在材料表面的覆盖层。为了达到耐磨、防腐、耐热和抗氧化等目的，其材料往往是一些过渡族金属与非金属构成的化合物、金属间化合物等，这些化合物一般靠金属键、共价键、离子键的混合键合而具有高的熔点及硬度^[1]。

硬质涂层技术起源于上世纪六十年代末，瑞典 Sandwick 公司最早采用化学气相沉积 (CVD) 技术在硬质合金刀具表面沉积 TiC 材料作为防护涂层，但是很快就发现 TiC 太脆，容易崩落，而 TiN 镀层不仅室温硬度高，而且其红硬性 (即高温硬度)、韧性、高温抗氧化性均优于 TiC，具有优良的综合性能^[2]。自此，TiN 涂层由于其高的表面硬度、优异的耐磨损性能和良好的化学稳定性能而被广泛地应用于机械加工、汽车等行业^[3-5]。

经过几十年的发展，目前已经开发的硬质涂层按其化学成分，大致可分为以下几类^[6]：

(1) 金属氮化物涂层：过渡族金属 Ti、Cr、V、Ta、Nb、Zr、Hf 等易与氮原子结合生成熔点高、硬度大、化学稳定性好的氮化物，其涂层作为耐磨防护涂层、装饰用涂层、集成电路扩散阻挡层等得到了广泛的应用。其中以 Ti^[7]、Cr^[8]、Zr^[9]、Hf^[10]的氮化物涂层研究得最为充分，应用最广。

(2) 金属碳化物涂层^[11]：金属碳化物涂层也具有高的熔点和良好的化学稳定性，其硬度甚至比同种金属的氮化物涂层更高，但其韧性不好，较脆。目前最常用的有 TiC、ZrC、HfC、WC、MoC、CrC 等。

(3) 金属氧化物涂层^[12]：主要有 Al₂O₃、ZrO₂、Cr₂O₃、TiO₂ 等，其优势在于耐高温氧化和耐腐蚀性能好，但是质脆，力学性能不理想，氧化物防护涂层的研究重点在于提高韧性。

(4) 金属硼化物涂层^[13]：目前关于此方面的研究还很有限，一方面是因为硼元素来源不方便也不安全 (硼烷剧毒)，另一方面由于硼化物很脆，应用性较差。但由于硼化物具有很强的惰性，人们仍试图将其应用于硬质合金刀具的防护。

硬质涂层在近 10 多年来得到了飞速的发展,并已经取得了良好的应用成果。同时,新涂层也层出不穷。近期有学者^[14]根据目前硬质涂层的发展趋势,指出了硬质涂层的发展前景:

- (1) 单组元涂层: TiN, ZrN, CrN;
- (2) 多组元涂层: TiCN, TiAlN, AlCrN, TiAlSiN, TiAlCN, TiAlO;
- (3) 多层膜: TiN-C₃N₄, TiN-ZrN, TiN-CrN, TiAlN-Al₂O₃, CrN-Al₂O₃;
- (4) 纳米复合涂层:

TiC-TiCN-Al₂O₃-TiN, TiC-TiCN-TiC-TiCN-TiC-TiCN-TiN, AlTiN-DLC, TiN-MoS₂-Ti, CrN-Al₂O₃, CrN-Cr-C, WC-C (润滑膜);

(5) 纳米晶-非晶超硬复合涂层: nc-Ti_{1-x}Al_xN/ α -Si₃N₄ (非晶)。在复合涂层中,如果将一种纳米尺度 (nc) 的硬质第二相 MeN, 或一种纳米尺度的软质第二相 (Ni、Cu、Al 等), 镶嵌在另一种非晶态化合物结构中, 可以获得超过 40 GPa 的超高硬度。

1.2 硬质涂层的制备技术

1.2.1 物理气相沉积硬质涂层技术^[6,15-18]

涂层材料的制备技术很多,主要有气相沉积法、溶胶-凝胶法、热喷涂等。其中气相沉积法应用最多,且制备薄膜的质量较高。由于应用环境的千差万别造成所需涂层性能各异,且不同涂层合成特点及处理成本也各不相同,目前市场上存在三种主要的硬质涂层气相沉积技术——化学气相沉积 (CVD, Chemical Vapor Deposition)、等离子体辅助化学气相沉积 (PACVD, Plasma Assistant Chemical Vapor Deposition)、物理气相沉积 (PVD, Physical Vapor Deposition)。其中, PVD 技术由于其沉积温度低,环境污染小等优点,正逐步成为沉积硬质涂层的主导技术。下面具体介绍几种主要的用于硬质涂层沉积的 PVD 技术。

(1) 磁控溅射技术

磁控溅射利用阴极溅射原理进行涂层沉积,同时采用闭合的磁场束缚并延长电子的运动路径,提高工作气体的电离率和电子能量的有效利用率,可以有效减少电子对阳极基片的轰击,抑制基片表面温度升高;可以有效地降低溅射工作气压,减少涂层污染的可能性,并提高入射原子能量和涂层沉积速率,极大改善了

沉积涂层的质量。另一方面，磁控溅射沉积技术易实现大面积镀膜，因此受到广泛的青睐。

磁控溅射技术也存在一些缺陷，例如，由于磁场强度分布不均匀，导致磁控溅射技术存在靶材溅射不均匀，靶材利用率低的缺点。但是，随着涂层技术的不断发展，许多问题已经逐步得到了改善。人们通过合理设计靶材结构、配加电磁场来促成靶面磁场变化，实现放电扫描，从而有效提高靶材的利用率。此外人们通过采用非平衡磁控溅射，如对靶、中频孪生靶等技术，结合辅助电离手段使溅射原子的离化率得到了很大程度的提高。经过改良的磁控溅射方法由于克服了离子镀固有的涂层存在大颗粒的缺陷，被认为是沉积硬质涂层最好的方法之一。

（2）离子镀技术

离子镀是在真空条件下，利用气体放电或者被蒸发物部分离化而产生离子轰击效应，最终将蒸发物或反应物沉积在工件上的涂层沉积方法。离子镀技术形式多样，其中常用的比较有代表性的技术包括空心阴极离子镀（HCD, Hollow Cathode Discharge）、电弧离子镀（AIP, Arc Ion Plating）、磁过滤式真空阴极电弧沉积（FCVAD, Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition）等。

离子镀技术的主要应用领域是制备钢及其他金属部件的硬质涂层，其主要优点在于制成的涂层与衬底间的结合力好，涂层无气孔，对复杂表面的覆盖能力强，且沉积速率非常高。但是，离子镀技术，尤其是电弧离子镀技术的最大缺陷是在涂层材料粒子沉积的同时，会伴随靶面电弧斑点灼坑，喷涌出大量的微米级颗粒或液滴，这些颗粒或液滴将直接沉积到工件上，影响涂层的致密性和粗糙度等。

（3）离子束辅助沉积技术

为解决溅射过程中等离子体放电不易控制以及入射粒子方向、能量、密度等难于优化的诸多问题，人们发展了离子束辅助沉积技术。在此技术中，使用单独的离子源对基片进行轰击，而欲沉积物质则来自于另一个蒸发源。此方法结合了高速蒸发沉积和偏压溅射离子轰击的特点，同时兼具离子束的能量、方向可调优点，还可以方便控制基片温度、倾角等工艺参数，使涂层性能得到大幅改善。而其缺点是设备较为复杂，沉积速率较低。

（4）真空蒸镀技术

真空蒸镀是将待沉积的材料与基片置于真空室内，采用一定的方法加热涂层

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库